

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-306475

(43)Date of publication of application : 28.11.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 08-120021

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 15.05.1996

(72)Inventor : ITO TSUKANE  
SAITO TOSHIHIKO

(54) LITHIUM ION BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium ion battery of high energy density and high capacity, by providing a positive electrode active material capable of compensating lithium irreversibly incorporated in a carbon material as a negative electrode active material, and the positive electrode active material consisting of a lithium contained manganese mixed oxide of good productivity, thus without accompaniment of increasing of a cost.

SOLUTION: This lithium ion battery is constituted by a negative electrode with a carbon material, intercalating/deintercalating or/and doping/dedoping lithium, serving as a negative electrode active material, positive electrode with an I-II mixture, mixing a lithium contained manganese oxide II having a spinel crystal structure represented by a chemical formula of  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  as an Li reservoir in a main active material composed of a lithium contained manganese oxide I having a spinel-crystal structure represented by a chemical formula of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , serving as a positive electrode active material and a nonaqueous electrolyte.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-306475

(43) 公開日 平成9年(1997)11月28日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02			H 0 1 M 4/02	C
4/04			4/04	A
4/58			4/58	
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-120021

(22) 出願日 平成8年(1996)5月15日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 伊藤 東

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 斉藤 俊彦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大前 要

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 負極活物質である炭素材料に不可逆的に取込まれるリチウムを補填することができ、かつ生産性のよいリチウム含有マンガン混合酸化物からなる正極活物質を案出し、もってコストアップを伴うことなくして高エネルギー密度・高容量のリチウムイオン電池を提供する。

【解決手段】 リチウムをインターカレート・デインターカレートまたは／およびドーブ・脱ドーブする炭素材料を負極活物質とする負極と、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  なる化学式で表されるスピネル結晶構造を有するリチウム含有マンガン酸化物Iからなる主活物質に、Liリザーバーとして $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  なる化学式で表されるスピネル結晶構造を有するリチウム含有マンガン酸化物IIを混合したI-II混合物を正極活物質とした正極と、非水電解液とでリチウムイオン電池を構成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムをインターカレート・デインターカレートまたは／およびドーブ・脱ドーブする炭素材料を負極活物質とする負極と、

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  なる化学式で表されるスピネル結晶構造を有するリチウム含有マンガン酸化物Iからなる主活物質に、 $\text{Li}$ リザーバーとして $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ なる化学式で表されるスピネル結晶構造を有するリチウム含有マンガン酸化物IIを混合したI-II混合物を正極活物質とする正極と、

非水電解液とを有してなるリチウムイオン電池。

【請求項2】 前記I-II混合物中の $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ の量が、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に対し、0.5～15モル%であることを特徴とする、請求項1記載のリチウムイオン電池。

【請求項3】 リチウムをインターカレート・デインターカレートまたは／およびドーブ・脱ドーブする炭素材料を負極活物質とする負極と、スピネル結晶構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ からなる主活物質と、スピネル結晶構造を有する $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ からなる $\text{Li}$ リザーバーを含み構成される負極と、非水電解液とを有してなるリチウムイオン電池の製造方法であって、

前記製造方法が、スピネル結晶構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiOH}$ との混合物を還元雰囲気中で加熱することにより、スピネル結晶構造を有する $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ となす $\text{Li}$ リザーバー作製工程と、

前記主活物質と $\text{Li}$ リザーバーとを混合して正極活物質となす正極活物質作製工程と、を備えるリチウムイオン電池の製造方法。

【請求項4】 前記正極活物質作製工程が、主活物質と、主活物質に対し0.5～15モル%の $\text{Li}$ リザーバーとを混合するものであることを特徴とする、請求項3記載のリチウムイオン電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン電池に関するものであり、更に詳しくは正極活物質組成に特徴を有するそのような電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リチウムイオン電池は、リチウム含有金属酸化物を正極活物質とし、黒鉛などの炭素材料の層間にリチウムイオンが挿入された炭素／リチウム層間化合物を負極とし、正負極間におけるリチウムイオンの移動によって充放電を行う方式の電池である。

【0003】このリチウムイオン電池の製造に際しては、安全性の確保等のためリチウムの挿入されていない負極が組み込まれる。よって、負極へのリチウムの挿入はその後に行われる初回充電によりなされる。ここで、初回充電で負極（炭素材料）に挿入されたリチウムイオ

ンの全てが、初回放電により放出されるのであれば、炭素材料の発電能力が最大限に引き出されることになる。

【0004】しかし、実際には初回充電で炭素材料に挿入されたリチウムイオンの一部が、炭素材料に不可逆的に取り込まれてしまう。この不可逆的に取り込まれたリチウムイオンは、2サイクル目以降の放電においても放出されないため、その分だけ電池の充放電容量が低下する。そこで、このような炭素材料の特性に基づく負極容量の低下を補償するために、従来より次のような技術が提案されている。

【0005】①Journal of Electrochemical society (Oct. 1991)には、負極に不可逆的に取り込まれる量に相当するリチウム量「 $dx$ 」（ $\text{Li}$ リザーバーに相当）を、余分に含有したリチウム含有マンガン酸化物〔 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 〕を作製し、これを正極活物質として用いる技術が提案されている。この技術は、還元冷却法を用いスピネル結晶構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に $\text{Li}$ を作用させ、 $dx$ 分のリチウム（ $\text{Li}_x$ ）を化学的に挿入するものであり、この $dx$ 分のリチウムが、炭素材料に不可逆的に取り込まれるリチウムを補う。したがって、このリチウム含有マンガン酸化物を正極活物質として用いた場合、不可逆的なリチウムの取込みに起因する電池容量の低下が防止できる。

【0006】しかし、この技術による $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ の作製は、煩雑な工程を必要とするので、大量生産に向きであり、電池生産コストの上昇を招くという欠点がある。

【0007】②他方、特開平8-007883号公報では、スピネル結晶構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に、 $\text{Li}$ リザーバーとして層構造を有する $\text{LiMnO}_2$ を混合し、この混合酸化物を負極活物質とする技術が提案されている。この技術は、比較的製造の容易な $\text{LiMnO}_2$ を主活物質に添加混合するものであるため、上記技術に比べ生産性に優れる。

【0008】しかしながら、層構造を有する $\text{LiMnO}_2$ は、過剰のリチウムを放出した後にも完全にはスピネル結晶構造の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に相変化し難く、相変化しなかったこのリチウム含有マンガン酸化物は4V級の活物質として機能できない。よって、上記技術に比較し活物質（混合酸化物）重量当たりのエネルギー密度が小さくなるという欠点がある。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、製造容易で且つ炭素材料に不可逆的に取り込まれるリチウムに相当する量のリチウムを確実に補填できると共に、単位重量当たりのエネルギー密度を低下させることのない $\text{Li}$ リザーバを案出し、もってコストアップを伴うことなく高容量・高エネルギー密度のリチウムイオン電池を提供しようとするものである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ をリチウムの強塩基で処理することにより好適な $\text{Li}$ リザーバーが得られることを見出し、下記構成の本発明を完成させた。

【0011】請求項1記載の発明は、リチウムをインターカレート・デインターカレートまたは／およびドーブ・脱ドーブする炭素材料を負極活物質とする負極と、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ なる化学式で表されるスピネル結晶構造を有するリチウム含有マンガン酸化物Iからなる主活物質に、 $\text{Li}$ リザーバーとして $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ なる化学式で表されるスピネル結晶構造を有するリチウム含有マンガン酸化物IIを混合したI-II混合物を正極活物質とする正極と、非水電解液とを有するリチウムイオン電池であることを特徴とする。

【0012】請求項2記載の発明は、請求項1記載のリチウムイオン電池において、前記I-II混合物中の $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ の量が、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に対し、0.5～15モル%であることを特徴とする。

【0013】請求項3記載の本発明製造方法は、リチウムをインターカレート・デインターカレートまたは／およびドーブ・脱ドーブする炭素材料を負極活物質とする負極と、スピネル結晶構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ からなる主活物質に、スピネル結晶構造を有する $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ からなる $\text{Li}$ リザーバーを添加したリチウム含有マンガン混合酸化物を含み構成された負極と、非水電解液とを有してなるリチウムイオン電池の製造方法であって、前記製造方法が、スピネル結晶構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiOH}$ との混合物を、還元雰囲気中で加熱することにより、スピネル結晶構造を有する $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ となす $\text{Li}$ リザーバー作製工程と、前記主活物質と $\text{Li}$ リザーバーを混合して正極活物質となす正極活物質作製工程と、を備えることを特徴とする。

【0014】請求項4記載の本発明製造方法は、請求項3記載のリチウムイオン電池の製造方法において、前記正極活物質作製工程が、主活物質と、主活物質に対し0.5～15モル%の $\text{Li}$ リザーバーとを混合するものであることを特徴とする。

## 【0015】

【作用】本発明にかかる正極活物質は、スピネル結晶構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を主活物質とし、これに $\text{Li}$ リザーバーとしてスピネル結晶構造を有する $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ を適量混合して作製される。このような正極活物質を用いた場合、充放電過程において $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ が電解液中にリチウムを放出し、しかもリチウム放出後に主活物質と同じ物質、即ちスピネル結晶構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に完全に相変化する。したがって、主活物質である $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に、この $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ を $\text{Li}$ リザーバーとして適量配合すれば、炭素材料に不可

逆的に取り込まれるリチウムを補填できると共に、 $\text{Li}$ リザーバーの配合により正極活物質の単位重量当たりのエネルギー密度が低下することもない。

【0016】更に、本発明にかかるこの $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ は、スピネル結晶構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に $\text{LiOH}$ からなるリチウムの強塩基を添加・混合した後、還元雰囲気中で300℃～450℃位の温度で加熱することにより容易に作製できる。したがって、 $\text{Li}$ リザーバーの配合によって、電池製造コストの上昇を招くことがない。

【0017】一方、前記J. Electrochem. soc., 記載の技術は、前記した如く煩雑な工程を必要とするので、電池製造コストの上昇を招く。また、前記特開平8-007883号公報の技術は、 $\text{Li}$ リザーバーとして $\text{LiMnO}_2$ を用いるが、 $\text{LiMnO}_2$ は、 $\text{Li}$ の放出・供給が不確実であり、また $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ （主活物質）への相転移が不完全である。よって、理論上必要な量よりも多めの $\text{LiMnO}_2$ を $\text{Li}$ リザーバーとして配合する必要があると共に、相転移が不完全な $\text{LiMnO}_2$ にかかるリチウム含有マンガン酸化物は、4.0V級起電力を発現し得ないので、単位重量当たりのエネルギー密度及び充放電容量が低下する。

## 【0018】

【実施の形態】本発明者らは、種々の炭素材料の $\text{Li}$ 離脱量/ $\text{Li}$ 挿入量比を測定した。その結果、炭素材料の $\text{Li}$ 離脱量/ $\text{Li}$ 挿入量比（モル比）は概ね（0.85～0.995）/1であった。このことからして、主活物質である $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に対し $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ を0.5モル%～15モル%配合して、本発明にかかるリチウム含有マンガン酸化物混合物（正極活物質）となすのがよい。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に対し $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ の配合比率が0.5モル%以下であると、炭素材料に不可逆的に取り込まれるリチウムを十分に補償できない一方、配合比率が15モル%を超えると、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ が過剰になり、活物質の単位重量当たりのエネルギー密度が低下するからである。

【0019】更に、より効率的にリチウム補償を行うには、予め炭素材料に不可逆的に取り込まれるリチウム量 $d_x$ （モル数）を測定しておき、このリチウム量 $d_x$ を放出できるだけの $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 量を混合するのが好ましい。このようにすれば、過不足なくリチウムが補償できるからである。なお、炭素材料が天然黒鉛である場合、初回充電で黒鉛に不可逆的に取り込まれる $\text{Li}$ 量は、7～10モル%位である。

【0020】本発明では、リチウムイオン電池用負極に使用可能な各種の炭素材料が使用でき、このような炭素材料としては天然黒鉛の他に、天然高分子や合成ポリマー或いは石油類などの焼成体からなる難黒鉛化炭素や易黒鉛化炭素などがある。なお、炭素材料の前駆物質としての天然高分子としては、例えばセルロース、澱粉な

どが挙げられる。また、合成ポリマーとしては、例えばフェノール樹脂、フラン樹脂、ナイロン、合成セルローズが挙げられ、石油類としては、ピッチコークス、パラフィンなどが挙げられる。

【0021】また、本発明では、有機溶媒にリチウム塩を溶解した非水電解液が使用されるが、前記有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジオキソラン、ジエチルカーボネート、テトラヒドロフラン、ジプロピルカーボネート、γ-ブチラクトン、ジメチルカーボネート等を単独または2種以上の混合液が例示できる。また、リチウム塩（電解質）としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ などが例示できる。

#### 【0022】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。

#### （実施例1）

〈負極の作製〉負極活物質として天然黒鉛を準備し、この黒鉛に対しバインダーとして7wt%のポリフッ化ビニリデンを加え混合した後、加圧成形しペレット状の負極を作製した。なお、この天然黒鉛にLiを取り込ませた後、放出させて、Li取込み量とLi放出量の比率を調べたところ、1:0.93（モル比）であった。

【0023】〈正極の作製〉正極活物質を次のようにして調製した。まず、二酸化マンガンと炭酸リチウムを略2:1（モル比）の比率で混合し、大気雰囲気中において温度780℃で48時間焼成して、スピネル結晶構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ （Li含有マンガン酸化物）を作製した。

【0024】他方、 $\text{MnO}_2$ なる化学式で表されるマンガン酸化物と、 $\text{LiOH}$ なる化学式で表される水酸化リチウム（リチウムの強塩基）とを等モル比率で混合し、大気雰囲気中において温度680℃で48時間焼成して、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ （Liリザーバー）を作製した。

【0025】次いで、上記 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ とを、1:0.07（モル比）の比率で混合して、リチウム含有金属酸化物の混合物となし、これに対し5wt%のポリフッ化ビニリデン（バインダー）と、10wt%のアセチレンブラック（導電助剤）とを混合して加圧成形し、ペレット状の正極を作製した。

【0026】〈電池の組み立て〉ポリオレフィンの微孔

セパレータを介して前記負極と正極を重ね合わせ、これに電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を溶解した溶液を加え、厚さ2mm、直径20mmのコイン型電池を組み立てた。

【0027】（比較例1）水酸化リチウムに代え、炭酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ）を用いて $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ （Liリザーバー）を作製したこと以外は実施例1と同様にして、比較例1にかかるコイン型電池を作製した。

【0028】（比較例2）水酸化リチウムに代え、酸化リチウム（ $\text{Li}_2\text{O}$ ）を用いて $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ （Liリザーバー）を作製したこと以外は実施例1と同様にして、比較例2にかかるコイン型電池を作製した。

【0029】（比較例3）Liリザーバーとして $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ に代えて、 $\text{LiMnO}_2$ を使用したこと以外は実施例1と同様にして、比較例3にかかるコイン型電池を作製した。 $\text{LiMnO}_4$ は、三酸化二マンガン（ $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ）と酸化リチウム（ $\text{Li}_2\text{O}$ ）とを、略1:1のモル比で混合し、アルゴン雰囲気において温度730℃で焼成し作製した。

【0030】（比較例4）実施例1において、Liリザーバー（ $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ）を全く添加せず、添加しなかったリザーバー分に相当する分だけ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を増量したこと以外は、実施例1と同様にして、比較例4にかかるコイン型電池を作製した。

【0031】以上の各電池は、正極に存在するMnと、負極に存在する炭素量とが等モルとなるように構成した。

【0032】（各電池性能の評価）上記各電池に対し、1mAの定電流で4.2Vに達するまで充電し、その後は4.2Vの電圧を保持したままで充電電流値を徐々に減じる方法で2時間充電した。次いで、1mAの定電流で放電終止電圧2.5Vまで放電するというサイクルを50回行い、1サイクル目、2サイクル目、50サイクル目における放電容量を測定した。なお、充放電は室温（20℃前後）で行った。

【0033】表1に、実施例1における放電容量を100（基準）とした場合における各電池の放電容量比を示す。

#### 【0034】

#### 【表1】

電池の種類	電池容量比		
	1サイクル目	2サイクル目	20サイクル目
実施例1	100(*)	99	98
比較例1	93	92	90
比較例2	93	92	90
比較例3	98	97	94
比較例4	96	94	93

\*基準

【0035】表1から明らかなように、本発明にかかる実施例1は、比較例1～4に比べ電池容量およびサイクル特性とも優れていた。

【0036】ここで、比較例1、2は、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ の作製に際し、水酸化リチウムに代えて、炭酸リチウム（比較例1）又は酸化リチウム（比較例2）を用いたものであるが、これらの電池に比べ本発明にかかる実施例1の電池容量が顕著に高い。このことから、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ （ $\text{Li}$ リザーバー）の作製に際しては、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に水酸化リチウムを作用させるのがよいことが判る。

【0037】なお、炭酸リチウムや酸化リチウムは、水酸化リチウムに比べて塩基性が弱いので、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ がスピネル結晶構造を有する $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ に十分変化しなかったものと考えられる。

【0038】比較例3は、 $\text{Li}$ リザーバーとして層構造を有する $\text{LiMnO}_2$ を用いた従来技術（特開平8-007883号公報）にかかる電池であるが、各サイクルとも実施例1に比較し電池容量が小さい。このことから、層構造を有する $\text{LiMnO}_2$ よりもスピネル結晶構造を有する $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ （本発明）の方が、 $\text{Li}$ リザーバーとして優れていることが判る。

【0039】なお、実施例1に比べ $\text{LiMnO}_2$ を用いた比較例3の放電特性が悪い理由として次のことが考えられる。すなわち、 $\text{LiMnO}_2$ は、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ に比較し $\text{Li}$ の放出が確実でない。また、 $\text{LiMnO}_2$ は、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ に比較しスピネル結晶構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ （主活物質）に相転移し難く、相転移し得ない当該 $\text{LiMnO}_2$ は3V級容量として寄与するものの、4.0V級とし機能できないため、実施例1に比較し電池容量が小さくなったものと考えられる。

【0040】比較例4は、負極容量に対し4.0V級の主活物質である $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ をやや過剰とし、過剰分を $\text{Li}$ リザーバーとして機能させようとするものである。しかし、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ はその化学式から明らかなごとく、1つの $\text{Mn}$ 原子につき、 $1/2$ の $\text{Li}$ しか保有していないので、正負極の活物質量を同一にして電池容量を比較した場合、電池容量が小さくなる。

【0041】

【発明の効果】本発明は、スピネル結晶構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を主正極活物質とし、これに $\text{Li}$ リザーバーとしてスピネル結晶構造を有する $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ を配合したリチウム含有マンガン酸化物混合物を正極活物質とした点に特徴を有する。このような構成であると、 $\text{Li}$ リザーバーが、充放電過程でリチウムを放出して炭素材料に不可逆的に取り込まれたリチウムを補償すると共に、リチウムの放出後に当該 $\text{Li}$ リザーバーがスピネル結晶構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に完全に相転移し、別途主活物質として添加されているスピネル結晶構造の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と合算されて4V級の正極活物質として機能する。

【0042】したがって、本発明によれば、主活物質（正極活物質）の容量を変動させることのない合理的な手段により、炭素材料に不可逆的に取り込まれるリチウムを補償し得るので、高エネルギー密度で高容量のリチウムイオン電池が得られる。

【0043】しかも、本発明にかかる $\text{Li}$ リザーバーは、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に $\text{LiOH}$ を加え加熱処理する方法により簡単に製造できるものであるため、製造コストの上昇を招くことなく、上記高性能のリチウムイオン電池を提供できる。